#### Reduction of nitrogen oxide(s) in vehicle exhaust gas

Veröffentlichungsnummer DE19510804 Veröffentlichungsdatum: 1996-09-26

Erfinder HOESCHELE JOERG DR RER NAT (DE); STANEFF THEODOR

DIPL ING (DE); STEINWANDEL JUERGEN DR RER NAT (DE)

Anmelder: DORNIER GMBH (DE)

Klassifikation:

- Internationale: B01D53/94; F01N3/08; B01J19/08; H05H1/24; B01D131/10:

B01D141/00; B01D135/00

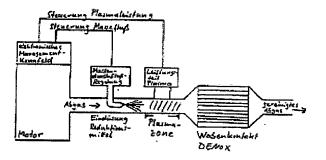
- Europäische: B01D53/32; B01D53/94F2D; B01J19/08D2; B01J19/12D6;

F01N3/20D; H05H1/24; B01D53/94Y

Aktenzeichen: DE19951010804 19950324
Prioritätsaktenzeichen: DE19951010804 19950324

#### Zusammenfassung von DE19510804

NOx present in the exhaust gases from combustion machines is reduced by introducing a selective gaseous reducing agent and bringing the mixture into contact with a catalyst. The reducing agent is converted to high pressure plasma with a marked formation of radicals before it comes into contact with the catalyst so that the contact reaction is accelerated. Also claimed is a device, in which the above process can be carried out, including a microwave source, a waveguide coupler and a cavity resonator.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

### (19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# Offenlegungsschrift

# <sub>®</sub> DE 195 10 804 A 1



**DEUTSCHES PATENTAMT** 

Aktenzeichen: Anmeldetag:

195 10 804.3 24. 3.95

Offenlegungstag:

26. 9.96

#### (51) Int. Cl.6: B 01 D 53/94

F01 N 3/08 B 01 J 19/08 H 05 H 1/24 // B01D 131:10, 141:00,135:00

(71) Anmelder:

Dornier GmbH, 88090 Immenstaad, DE

(74) Vertreter:

Meel, T., Dipl.-Phys., Pat.-Ass., 88709 Meersburg

(72) Erfinder:

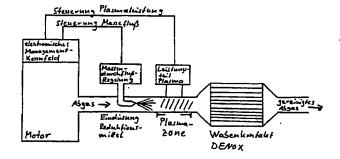
Steinwandel, Jürgen, Dr.rer.nat., 88690 Uhldingen-Mühlhofen, DE; Höschele, Jörg, Dr. rer. nat., 88048 Friedrichshafen, DE; Staneff, Theodor, Dipl.-Ing., 88697 Bermatingen, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE 44 23 397 A1 DE 28 02 194 A1 US 39 83 021 05 85 047 A2 EP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (3) Verfahren und Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Sauerstoffüberschuß, wobei die Abgase unter Zuführung eines selektiv wirkenden gasförmigen Reduktionsmittels mit einem Katalysator in Kontakt gebracht werden. Dabei wird das Reduktionsmittel vor Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand unter überwiegender Radikalbildung übergeführt, so daß eine Beschleunigung der Kontaktreaktion erzielt wird.



#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen, insbesondere zur Anwendung in 5 einem Kraftfahrzeug.

Bei der nachmotorischen Stickoxidminderung für Dieselmotoren tritt das Problem auf, daß der bei Otto-Motoren bekannte - geregelte oder ungeregelte -Dreiwegkatalysator infolge des hohen Luft-(Sauerstoff- 10 NO +  $O^{\bullet} \rightarrow N^{\bullet} + O_2$ )Überschusses nicht eingesetzt werden kann.

Aus der Kraftwerksentstickung (stationärer Anwendungsfall) ist die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak an speziellen Kontakten (NH3-SCR) bekannt, die auf mobile Belange z. B. in ei- 15 ner Variante, bei der Ammoniak aus der Hydrolyse von Aminen (z. B. Harnstoff) erhalten wird, übertragbar ist. Diese Amine haben gegenüber Ammoniak auch hinsichtlich des geringeren Gefährdungspotentials Vortei-

Darüberhinaus sind Verfahren bekannt, bei denen umweltverträgliche Reduktionsmittel, z. B. Kohlenwasserstoffe, mittels geeigneter Kontakte zur selektiven Stickoxidreduktion eingesetzt werden (KW-SCR).

Als Katalysatoren werden beispielsweise metalldo- 25 tierte Zeolithe, insbesondere kupferhaltige Materialien untersucht sowie Mischoxide der Typen Perowskite, Spinelle und Illmenite. Die Dotierung mit Kupfer scheint auch hier von gewisser Bedeutung zu sein.

te zwar in Laborversuchen demonstriert werden, wobei jedoch weder die in Dieselabgasen typischerweise verfügbaren Abgastemperaturen für ausreichende Konversionen gegeben noch spezifische Lastwechselbedingungen damit abdeckbar sind. Nicht gelöst ist auch das 35 R-C2H5→R-C2H3 + H2 Problem der Kontaktdesaktivierung.

In jüngerer Zeit wurde der Versuch unternommen, die nicht ausreichende Aktivität bei Verfahren der KW-SCR durch die Verwendung von Wasserstoff als selektivem Reduktionsmittel zu verbessern (H2-SCR). Aller- 40 die Reaktionen (3) bis (7). dings spielt der Wasserstoff auch bei der NH3-SCR und der KW-SCR (in Form oberflächenadsorbierter Radikale) eine bedeutende Rolle, was im folgenden noch näher dargelegt wird.

sind die Reaktionsschritte im Detail bekannt. Es ist jedoch ziemlich wahrscheinlich, daß oberflächenadsorbierte Radikale eine wesentliche Rollen spielen.

#### a) Die NH3-SCR-Reaktionen

Die Adsorption von Ammoniak erfolgt an einem geeigneten Kontakt dissoziativ in Aminradikale und Wasserstoffatome:

$$NH_3 \rightarrow {}^{\bullet}NH_2 + {}^{\bullet}H$$
 (1)

Aminradikale reagieren mit ebenfalls am Kontakt adsorbierten NO-Molekülen (nicht dissoziativ) nach:

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$$
 (2)

Die chemische Triebkraft für (2) ist die Bildung des stabilen N2-Moleküls mit seiner Dreifachbindung.

Diese Reaktion ist selektiv. Sie ist thermodynamisch 65 begünstigt und kinetisch in einem einfachen Elementarschritt führbar.

Aufgrund der thermodynamisch/kinetischen Randbe-

dingungen für diese Reaktion ist zu vermuten, daß Folgereaktionen mit H-Atomen hier nur eine untergeordnete Rolle spielen, da diese wesentlich komplexer formuliert werden müssen:

$$NO + H^{\bullet} \rightarrow N^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (3)$$

$$NO + N^{\bullet} \rightarrow N_2 + O^{\bullet} \qquad (4)$$

$$NO + O^{\bullet} \rightarrow N^{\bullet} + O_2 \qquad (5)$$

$$NO + {}^{\bullet}OH \rightarrow O_2 + {}^{\bullet}NH$$

$$O_2 + N^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad (7)$$

Im Gegensatz zur Reaktion (2) ist hier mindestens ein zusätzlicher Schritt (3) erforderlich, bevor wieder mittels Reaktion (4) die Möglichkeit zur Bildung des stabilen N2-Moleküls führt. Die NH3-SCR-Reaktion wird technisch bei der Kraftwerksentstickung geführt, wobei vor allem Mischoxidkatalysatoren (WO3, Cr2O3, V2O5) auf TiO2-Träger eingesetzt werden. Es ist möglich, die Reaktion auch an metalldotierten Zeolithkatalysatoren zu führen.

#### b) Die KW-SCR-Reaktionen

Kohlenwasserstoffe können an Kontaktoberflächen entweder radikalisch-dissoziativ adsorbiert werden, Die grundsätzliche Wirksamkeit der Verfahren konn- 30 oder es kann eine Dehydrierung unter Olefinbildung sowie oberflächenadsorbiertem Wasserstoff erfolgen:

$$R-H \rightarrow R^{\bullet}$$
 (8)  
 $R-C_2H_5 \rightarrow R-C_2H_3 + H_2$  (9)  
 $R-C_2H_5 \rightarrow R-C_2H_3 + H_2$  (9)

Für Folgereaktionen mit NO und H-Atomen gelten

Mögliche Folgereaktionen von NO mit Alkylradikalen (R<sup>®</sup>) und Olefinen (aus der Alkandehydrierung (9) sind komplex und nicht unbedingt NO-selektiv.

Neben dem erwünschten oxidativen Abbau der Koh-Bei keinem der oben angegebenen SCR-Verfahren 45 lenwasserstoffe durch NO (KW + NO → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + N2) ist, vor allem bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen, mit der Bildung organischer Stickstoffverbindungen (z. B. Nitro- und Nitrosoverbindungen) sowie Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren aufgrund ther-50 modynamischer Stabilitätskriterien und reaktionsmechanistischer Gegebenheiten zu rechnen, was sich in der Praxis auch bestätigt.

Als Katalysatoren kommen beispielweise edelmetalldotierte Zeolithe zum Einsatz sowie konventionelle 55 Trägerkatalysatoren auf Edelmetall/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis.

#### c) Die H2-SCR-Reaktionen

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff erfolgt 60 bevorzugt an edelmetallhaltigen Kontakten. Die möglichen radikalischen Folgereaktionen mit NO sind analog (3) bis (7) formulierbar.

Wie bereits bemerkt, stellt die H2-SCR-Methode aus chemisch-physikalischer Sicht nichts grundsätzlich Neues dar, weil die relevanten H-atomgetragenen Reaktionen sowohl bei der NH3-SCR als auch bei der KW-SCR-Methode auftreten.

Da eine Versorgung mit Wasserstoff aus Druckgas-

behältern für den mobilen Einsatz kaum in Betracht gezogen werden kann, muß dieser vor Ort aus wasserstoffhaltigen Verbindungen erzeugt werden. Neben der Wasserelektrolyse kommen dazu noch Reformierungsund Dehydrierungsreaktionen in Betracht (z. B. KW/ H<sub>2</sub>O-Reformierung, Alkandehydrierung, Ammoniakzerfall).

#### Aufgabe

Bei kontaktinduzierten Gasreaktionen, wie z. B. den obengenannten SCR-Reaktionen, erfolgt die Reaktionsaktivierung über die Festkörperphase. Üblicherweise sind die Prozesse zur Reaktionsaktivierung an Festkörperoberflächen thermischer Natur. Hinreichend schnel- 15 fektiv durchgeführt werden: le Reaktionszeiten erfordern deshalb Temperaturen, wie sie normalerweise in Abgasen von Dieselmotoren nicht zur Verfügung stehen. Da insbesondere bei der mobilen Anwendung eine Reaktorverlängerung nur begrenzt möglich ist, bleiben auch die Konversionsraten 20 gering.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen, insbesondere in einem Kfz, zu schaffen, mit dem die Stickoxid-Reduktion an der Kontaktoberfläche 25 beschleunigt werden kann, so daß selbst bei moderater Kontakttemperatur höhere Konversionsraten erreicht

werden können.

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Ver- 30 fahrens sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind Gegenstände weiterer Ansprüche.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Reduktionsmittel vor Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand übergeführt. 35 Durch den Plasmaprozeß wird eine Aktivierung der Moleküle in der Gasphase erreicht. Von Bedeutung ist hier die plasmainduzierte Bildung von Radikalen, weniger von Ionen/Elektronen oder vibronisch/elektronisch angeregten Molekülen.

Radikale sind in der Gasphase länger existent als alle anderen Plasmaspezies, da ihre Rekombination in der Gasphase gehemmt ist, im Vergleich zur Ion/Elektron-Rekombination (Elementarprozeß unter Photonenemission) oder zur Deaktivierung vibronisch/elektronisch 45 angeregter Moleküle (Elementarprozeß durch Photo-

nenemission oder StoBdesaktivierung).

Somit besteht die Möglichkeit, bei entsprechender Plasmaanregung Radikale des Typs zu erzeugen, wie diese ansonsten durch die oben angegebenen adsorptiv- 50 dissoziativen Prozesse am Kontakt entstehen.

Das Resultat ist eine Beschleunigung der Stickoxid-Reduktion an der Kontaktoberfläche und somit höhere Konversionsraten selbst bei moderater Kontakttempe-

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für KW-SCR- Reaktionen wie auch für NH3-SR-Reaktionen und KW-SCR-Reaktionen geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert die Plasmaerzeugung bei mindestens Atmosphärendruck und 60 nur unwesentlicher Erwärmung des Prozeßgases (Nichtgleichgewichtsplasmen). Hierfür sind die Methoden der sogenannten stillen Entladungen (Corona Discharge, Dielectric Barrier Discharge) sowie spezielle mikrowellengekoppelte Plasmen (Schlitz/Lochkopp- 65 lung) geeignet.

Dabei sind im Hinblick auf die Erreichung maximaler Radikalproduktion die mikrowellengekoppelten Plas-

men besonders vorteilhaft. Dieses stellt jedoch kein Ausschlußkriterium für die anderen Plasmaverfahren dar. Der Frequenzbereich der Mikrowellen liegt zwischen 0,95 GHz und 25 GHz, bevorzugt bei der Fre-5 quenz 2,45 GHz. Der besondere Vorteil bei der Plasmaerzeugung durch elektromagnetische Hochfrequenzstrahlung ist die Tatsache, daß hier eine Plasmaerzeugung ohne den Einsatz von Elektroden erreicht werden kann. Dadurch können charakteristische Nachteile beim 10 Einsatz von Elektroden, insbesondere Elektrodenabbrand und kurze Standzeiten, vermieden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren als Kombination von Plasmaprozessen mit heterogenen Kontakten kann unter Einhaltung folgenden Bedingungen besonders ef-

 Der Plasmaprozeß ist im wesentlichen nichtthermischer Natur (Nichtgleichgewichtsplasmen) und bevorzugt radikalbildend.

- Die jeweiligen selektiven Reduktionsmittel (Ammoniak bzw. Harnstoff, Kohlenwasserstoffe/ Wasserstoff) werden dem Plasma gasförmig zugeführt.

 Die Plasmaerzeugung erfolgt unmittelbar vor dem Einlauf in den Katalysator (Vermeidung übermäßiger Radikalrekombination).

- Der Katalysator besteht aus mit aktivem Material beschichteten Wabenstrukturen, wobei der Katalysatorträger sowohl keramischer als auch metallischer Natur sein kann.

Das Plasma/Katalysatorensystem kann in einer vorteilhaften Ausbildung bezüglich unterschiedlicher Betriebs-(Last-)Zustände regelbar sein, sowohl hinsichtlich der momentan erforderlichen Menge an Reduktionsmittel als auch der daran gekoppelten momentan erforderlichen Plasmaleistung. Eine einfache Erfassung der volumetrischen Stickoxidkonzentration, z. B. über Sensoren, ist dazu nicht ausreichend. Zusätzlich zu erfassen ist der momentane Gas-Massenfluß. Bei Dieselmotoren ist dazu eine gleichzeitige Erfassung der momentanen Drehzahl sowie der momentan eingespritzten Kraftstoffmenge erforderlich, beispielsweise über eine elektronische Kennfeldsteuerung. Dabei wird der momentane Betriebspunkt der Maschine erfaßt und die optimalen Betriebsbedingungen danach annähernd eingestellt.

Bei den stillen Entladungen (AC/DC-Corona Dielectric Barrier) wird die Leistungsregelung über die Stromstärke der Entladung vorgenommen.

Bei mikrowellengekoppelten Plasmen kann die Leistungsregelung direkt über die HF-Abstrahlung durch entsprechende Regelung des Kathoden-Emitter-Stroms eines MW-Magnetrons oder durch Verstimmung des Schwingkreises durch elektromechanische Stub Tuner 55 in einem Hohlleiter (kapazitive Maßnahme) erfolgen.

Als Reduktionsmittel werden vorteilhaft Stickstoff oder Stickstoffverbindung wie z. B. Ammoniak, Hydrazin oder Cyanursäure verwendet. Es können aber auch aliphatische oder olefinische Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff verwendet werden.

Bevorzugte Katalysatormaterialien sind:

- mit Elementen der Platingruppe, der Kupfergruppe oder der Eisengruppe dotierte Zeolithe
- mit Elementen der Platingruppe dotierte Oxide des Aluminiums, Titans oder der Lanthaniden bzw. Mischungen daraus
- Mischoxide des Wolframs, Chroms oder Vana-

45

50

diums.

Plasmaerzeugung analog zur der AC-Corona-Methode. Ebenso sind an der Zentralelektrode 32 Sprühspitzen 36 vorhanden.

Die Erfindung ist anhand von Figuren näher erläutert.

dungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der Methode AC/DC-Corona,

Fig. 3 eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der Methode AC-Dielectric Barrier,

Fig. 4 eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas durch Mikrowellen.

Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die den Motor verlassenden Abgase werden über 15 die Abgasleitung zu dem Katalysatorblock geführt, der die selektiven Reduktionskontakte enthält. In diese Abgasleitung wird das Reduktionsmittel in gasförmigem Zustand über eine Düse eingeleitet. Unmittelbar von gasleitung, ist die Plasmazone angeordnet, in der das Reduktionsmittel in den Plasmazustand überführt wird.

Von der Vorrichtung zur Erzeugung des Plasmas ist in dieser schematischen Zeichnung nur der Leistungsteil eingezeichnet. Sowohl die Steuerung der Plasmalei- 25 stung als auch der Massedurchfluß des Reduktionsmittels wird über das motorische Kennfeld gesteuert.

Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der AC/DC-Corona-Methode. Innerhalb der Abgasleitung, deren Wandung 20 als 30 Elektrode dient, ist eine Zentralelektrode 22 angeordnet. Der Leistungsteil (Spannungsversorgung) ist mit elektrisch leitfähigen Wandung 20 der Abgasleitung und mit der Zentralelektrode 22 verbunden. An der Zentralelektrode 22 sind Sprühspitzen 24 zur Erhöhung der 35 elektrischen Feldstärke an der Elektrodenoberfläche angeordnet, um die Herauslösung der Elektronen aus der Zentralelektrode 22 zu erleichtern.

Das Plasma bildet sich im Ringspalt zwischen Zentralelektrode 22 und der Wand 20 der Abgasleitung.

Für AC-Corona-Betrieb und DC-Corona-Betrieb werden im folgenden beispielhafte Verfahrensparameter angegeben:

DC-Coronabetrieb:

Gleichspannungsversorgung negative Polung der Zentralelektrode positive Polung der Wandung Spannung: 6 kV bis 10 kV Strom: einige milli-Ampere AC-Coronabetrieb: hochfrequente Wechselspannung Frequenz: 10 bis 100 kHz Anstiegsflanke: einige nano-Sekunden.

Fig. 3 zeigt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Hochdruckplasmas nach der AC Dielectric Barrier-Me- 55 thode. Der Leistungsteil liefert hierbei eine hochfrequente Wechselspannung ähnlich der AC-Corona-Methode. Die die Zentralelektrode 32 umgebende Wandung 30 des Abgasrohres ist hier jedoch aus einem dielektrischen Material, z. B. Glas, Quarz, Keramik. Die 60 Außenoberfläche der Wandung ist umgeben von einem metallischen Leiter 34, z. B. in der Art eines Netzes oder als zusätzliche Beschichtung (nicht abgebildet), welcher die Gegenelektrode zur Zentralelektrode 32 bildet. Durch die dielektrischen Wandung 30 zwischen den bei- 65 den Elektroden 32, 34 ist ein Plasmadurchbruch ausgeschlossen, was den Vorteil hat, daß auch höhere Span-

nungen angelegt werden können. Ansonsten erfolgt die

Fig. 4 zeigt eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Fig. 1 eine Vorrichtung zur Durchführung des erfin- 5 Hochdruckplasmas durch Mikrowellen. Wesentliches Element der Vorrichtung ist ein Zylinderresonator 10, innerhalb dessen auch das Plasma erzeugt wird. An den beiden Stirnflächen des Zylinderresonators 10 ist jeweils eine zentrale Kreislochblende 6, 8 angeordnet. Durch diese sich gegenüberliegende Öffnungen 6,8 verläuft das Abgasrohr 14, in dem die Motorabgase und das Reduktionsmittel geführt werden. Es besteht aus einem dielektrischen Material.

Parallel zur Stirnfläche des Zylinderresonators 10 verläuft ein Hohlleiter 12, in den die von einem Magnetron erzeugten Mikrowellen eingekoppelt sind.

Durch diese Mikrowellenstrahlung wird der Zylinderresonator 10 angeregt, wobei die Koppelung hier über die beiden Kreislochblenden 6, 8 an den Stirnseiten des dem Einlauf in den Katalysatorblock, innerhalb der Ab- 20 Zylinderresonators 10 geschieht. Diese Kreislochblenden 6, 8 dienen hier also sowohl als Koppellöcher für die Anregung des Zylinderresonators 10 wie auch zur Abgasführung und Reduktionsmittelführung. Das Plasma selbst entsteht innerhalb des Abgasrohres 14 im Bereich des Zylinderresonators 10. Nachdem die Plasmazündung aufgrund der vom Hohlraumresonator 10 aufgenommenen Mikrowellenenergie erfolgt ist, nimmt der Hohlraumresonator 10 keine weitere Energie aus dem Hohlleiter 12 auf. Die Mikrowellenstrahlung in dem Hohlleiter 12 wird nun direkt in das Plasmagas eingekoppelt.

Die Plasmazone innerhalb des Reaktionsrohrs 14 befindet sich dann nicht mehr im Bereich des Zylinderresonators 10, sondern im Bereich des Hohlleiters 12.

Zum Feinabgleich können elektromechanische Stub Tuner (Abstimmstifte) in definierten Abständen im Hohlleiter angeordnet werden (nicht dargestellt).

Vorteilhafte Parameter bei der Versuchsdurchführung sind:

Schwingungsmode Zylinderresonators: E010 Schwingungsmode Hohlleiter: H<sub>10</sub> Hohlleiter: Rechteckhohlleiter R-26 Frequenz: 2,45 GHz

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Sauerstoffüberschuß, wobei die Abgase unter Zuführung eines selektiv wirkenden gasförmigen Reduktionsmittels mit einem Katalysator in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel vor Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand unter überwiegender Radikalbildung übergeführt wird, so daß eine Beschleunigung der Kontaktreaktion erzielt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hochdruckplasma durch stille Hochdruckentladungen des Typs AC/DC-Corona oder AC Dielectric Barrier erzeugt wird.
- 3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Hochdruckplasma durch hochfrequente elektromagnetische Felder erzeugt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hochfrequenten elektromagnetischen Felder Mikrowellen in einem Frequenzbe-

7

reich zwischen 0,95 GHz und 24 GHz, bevorzugt 2,45 GHz sind.

- 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma mit einem Hohlraumresonator (10) erzeugt wird, 5 wobei der Hohlraumresonator (10) über Lochoder Schlitzkopplung mit Mikrowellen aus einem Hohlleiter (12) angeregt wird.
- 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel Stickstoff oder eine Stickstoffverbindung wie z. B. Ammoniak, Hydrazin oder Cyanursäure ist.
- 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein aliphatischer oder olefinischer Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff ist.
- Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einer keramischen oder metallischen Wabenstruktur angeordnet wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe, der Kupfergruppe oder der Eisengruppe dotierten 25 Zeolithen besteht.
- 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe dotierten Oxiden des Aluminiums, Titans oder der Lanthaniaen bzw. Mischungen daraus besteht.
- 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus Mischoxiden des Wolframs, Chroms oder Vanadiums besteht.
- 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeßablauf kennfeldgesteuert erfolgt.
- 13. Vorrichtung zur Stickoxidminderung in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Sauerstoffüberschuß, enthaltend einen Katalysator, mit dem die Abgase unter Zuführung eines selektiv wirkenden gasförmigen Reduktionsmittels in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung vorhanden ist, mit der das Reduktionsmittel vor dem Eintritt in den Kontakt am Katalysator in den Hochdruckplasmazustand unter überwiegender Radikalbildung übergeführt wird, so daß eine Beschleunigung der Kontaktreaktion erzielt wird.
- 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Erzeugung des Hochdruckplasmas eine Vorrichtung zur Erzeugung stiller Hochdruckentladungen des Typs AC/DC-Corona oder AC Dielectric Barrier ist.
- 15. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Erzeugung des Hochdruckplasmas folgende Elemente umfaßt:
  - eine Mikrowellenquelle
  - einen Mikrowellenhohlleiter (12), in die die von der Mikrowellenquelle erzeugten Mikrowellen eingekoppelt werden
  - einen Hohlraumresonator (10), der über
     Loch- oder Schlitzkopplung von der im Mikro- 65
     wellenhohlleiter (12) geführten Mikrowellenstrahlung angeregt wird.
- 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch ge-

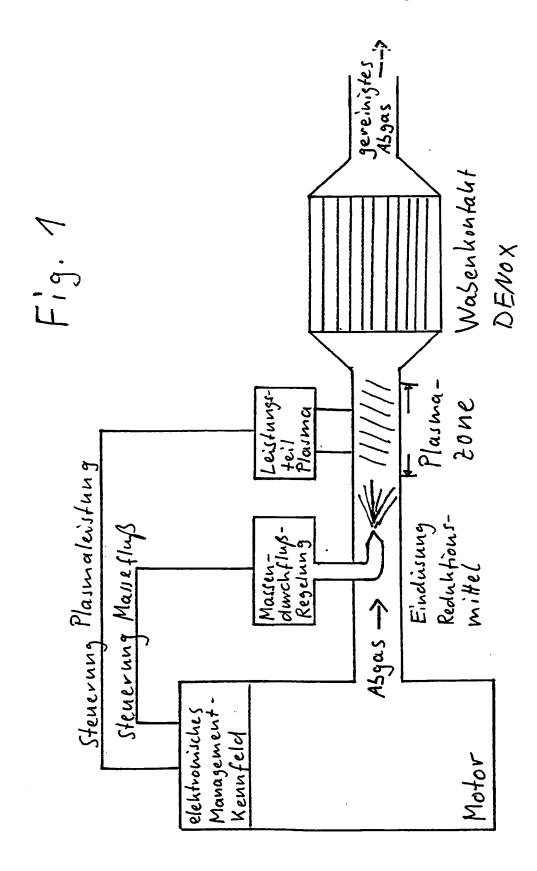
kennzeichnet, daß der Hohlraumresonator ein Zylinderresonator (10) ist, wobei an den Stirnflächen jeweils Durchbrechungen (6, 8) angeordnet sind, welche als Koppellöcher für die Resonatoranregung dienen und durch welche das Reduktionsmittel und die Abgase geführt werden.

- 17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einer keramischen oder metallischen Wabenstruktur angeordnet ist.
- 18. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe, der Kupfergruppe oder der Eisengruppe dotierten Zeolithen besteht.
- 19. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus mit Elementen der Platingruppe dotierten Oxiden des Aluminiums, Titan oder der Lanthaniden bzw. Mischungen daraus besteht.
- 20. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus Mischoxiden des Wolframs, Chroms oder Vanadiums besteht.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

## - Leerseite -

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>: Offenlegungstag: **DE 195 10 804 A1 B 01 D 53/94**26. September 1996

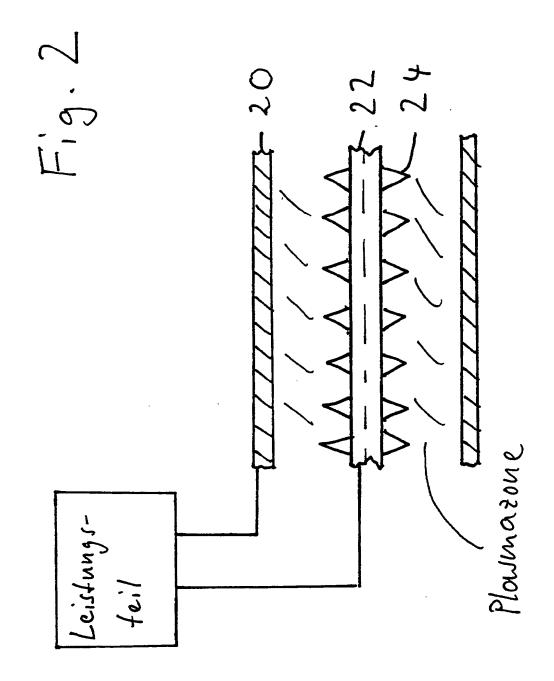


Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 10 804 A1 B 01 D 53/94

26. September 1996

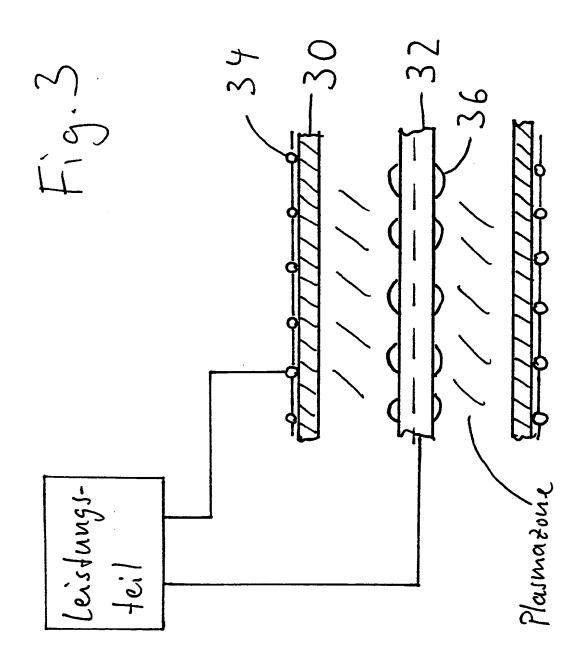


Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 10 804 A1 B 01 D 53/94

26. September 1996



Nummer: Int. Cl.6:

Offenlegungstag:

DE 195 10 804 A1 B 01 D 53/94

26. September 1996

